

BEST AVAILABLE COPY

DE1745290

Publication Title:

SYNERGISTIC ACCELERATOR FOR T-BUTYL PERMALEIC ACID IN
METHACRYLATE POLYMERIZATION

Abstract:

Abstract not available for DE1745290 Data supplied from the esp@cenet
database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑤1

Int. Cl.:

C 08 f, 3/64

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 39 b4, 3/64

Behördenempfang

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1745 290

Aktenzeichen: P 17 45 290.3

Anmeldetag: 15. November 1967Offenlegungstag: 9. September 1971

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 16. November 1966

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 594678

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Polymerisation von Acryl- und Methacrylsäureestern

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D., Dr.; Patentanwälte, 8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Bodycot, Irvin Francis, Willow Run, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 24. 2. 1970

DT 1745290

DR.-ING. WALTER ABITZ
DR. DIETER MORF
Patentanwälte

1745290

8 München 27, Pienzenauerstraße 28
Telefon 483225 und 486415
Telegramme: Chemindus München

15. November 1967

AD-4143

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
10th and Market Streets, Wilmington, Del., V.St.A.

Verfahren zur Polymerisation
von Acryl- und Methacrylsäureestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von aliphatischen und cycloaliphatischen Acryl- und Methacrylsäureestern unter Verwendung eines verbesserten Initiatorsystems.

Es ist bekannt, aliphatische Methacrylsäureester, wie Methylmethacrylat, mit einem Initiatorsystem zu polymerisieren, das ein Peroxid, Antimonchlorid und ein Kupfersalz enthält. Es ist auch bekannt, solche Ester mit einem Initiatorsystem zu polymerisieren, das Mono-tert.-butyl-peroxymaleat und ein Amin enthält. Die Polymerisation solcher Ester unter Verwendung eines Initiatorsystems, das ein Peroxid, Zinnchlorid und vorzugsweise ein Kupfersalz enthält, ist ebenfalls bekannt.

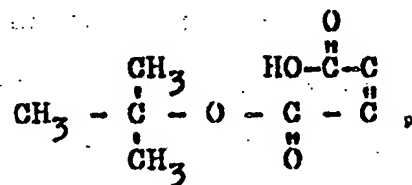
Es wurde nunmehr gefunden, dass sich aliphatische und cycloaliphatische Methacrylsäureester mit hohen Geschwindigkeiten

109837/1237

AD-4143

2

unter Verwendung eines Initiatorsystems polymerisieren lassen, das im wesentlichen aus tert.-Butylperoxymaleat,



Zinn(II)-chlorid, einem Tertiäraminhydrochlorid mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise weniger als 30 Kohlenstoffatomen, wobei das Amin aliphatisch, aromatisch oder gemischt sein kann, und einem Mercaptan besteht.

Das System gemäss der Erfindung bietet gegenüber vielen bekannten Systemen den Vorteil, das man keine Kupfersalze benötigt, um eine rasche Polymerisation zu erzielen. Kupfersalze haben selbst bei mässig niedriger Konzentration oft die unerwünschte Wirkung, dem Acryl- oder Methacrylsäureesterpolymeren eine Färbung zu erteilen.

Die dem zu polymerisierenden Acryl- oder Methacrylsäureester zuzusetzende Menge an tert.-Butyl-peroxymaleat liegt gewöhnlich zwischen etwa 0,01 und 2 % vom Gewicht der Mischung, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 0,5 %. Die Menge des Zinn(II)-chlorides (bestimmt als $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) liegt gewöhnlich im Bereich von 0,001 bis 1 % vom Gewicht der Mischung, und die Menge an Tertiäraminhydrochlorid gewöhnlich im Bereich von 0,0001 bis 0,1 vom Gewicht der Mischung. Vorzugsweise arbeitet man mit einem Verhältnis des Tertiäraminhydrochlorides zum Zinn(II)-chlorid von etwa 3 : 1. Das Polymerisationssystem

AD-4143

3

muss ferner mindestens eine Spur und vorzugsweise etwa 0,01 bis 1 % eines Mercaptans enthalten. Das Mercaptan stellt einen Kettenüberträger dar und lenkt das Molekulargewicht des anfallenden Polymeren. Mercaptane stellen herkömmliche Zusatzmittel für solche Systeme dar und sind in der USA-Patentschrift 3 154 600 und in anderen Literaturstellen beschrieben.

Das Initiatorsystem ist bei den Polymerisationsverfahren in den gesamten Temperaturbereich von etwa 20 bis 100° C wirksam. Das Initiatorsystem vermag die Polymerisation von Mischungen verschiedener Acryl- und Methacrylsäureester wie auch von Polymer-in-Monomer-Lösungen der verschiedenen Ester zu bewirken. In dem oder den zu polymerisierenden Monomeren können auch andere Zusatzmittel, wie Vernetzungsmittel, z. B. Äthylenglykoldimethacrylat, anwesend sein.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung, wobei sich alle Teil- und Prozentangaben, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht beziehen.

Beispiel 1

In 57-ml-Gefässen mit weiter Öffnung wurden unter Verwendung eines Thermometers zur Verfolgung der Mischungstemperatur eine Reihe von Polymerisationsversuchen durchgeführt (da die Polymerisation exotherm verläuft, ist ein Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeiten vernittels der Geschwindigkeiten

AD-4143

möglich, mit denen die Temperatur ansteigt). Alle Versuche wurden bei Raumtemperatur begonnen.

In jedes Gefäß wurden 50 g destilliertes Methylmethacrylat, 1,25 g Äthylenglykoldimethylacrylat, 0,25 g Dodecylmercaptan und 0,2 g tert.-Butyl-permaleinsäure eingegeben. Die verschiedenen Gefäße wurden wie folgt mit verschiedenen Beschleunigerbestandteilen beschickt:

1. 0,006 % $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ allein
2. 0,018 % N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid ohne weiteren Zusatz
3. Kombination von 0,006 % $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 0,018 % N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid

Der Zusatz der Beschleunigerbestandteile erfolgte in jedem Falle in Form einer konzentrierten Lösung in Methanol. Die Mischung 3 erreichte nach 25 Min. 92°C und kochte kurz darauf. Die Mischungen 1 und 2 blieben mehr als 130 Min. auf Raumtemperatur, ohne dass ein Anzeichen für ein Eintreten einer Polymerisation vorlag. Weitere Versuche sind wie folgt durchgeführt worden:

4. Zusatz von 0,036 % N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid. Nachdem die Mischung 178 Min. auf Raumtemperatur verblieben war, wurden 0,012 % $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt. Es ergab sich ein sofortiger Temperaturanstieg, wobei die Temperatur 12 Min. später 65°C erreichte.
5. Zusatz von 0,012 % $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu dem Standardgemisch.

AD-4143

Nachdem 178 Min. kein Temperaturanstieg eintrat, wurden 0,036 % N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid zugesetzt. Die Temperatur begann nun zu steigen und erreichte in 12 Min. 55° C.

Beispiel 2

57-ml-Gefäße mit weiter Öffnung wurden mit 50 g Cyclohexylmethacrylat, 1,25 g Äthylenglykoldimethylacrylat, 0,25 g Dodecylmercaptan und 0,2 g tert.-Butyl-peroxymaleat beschickt. Weitere Bestandteile wurden in den folgenden Kombinationen zugesetzt:

1. 0,018 % N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid allein
2. 0,006 % $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ allein
3. sowohl 0,018 % N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid als auch 0,006 % $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mischung 3 wurde unter Erreichung einer Temperatur von 70° C in 10 Min. hart. Mischung 2 unterlag mit der Zeit einer Teilpolymerisation unter Erreichung einer Spitztemperatur von 58° C in 125 Min., wobei jedoch nur die untere Hälfte härtete, während der obere Teil 24 Std. später noch flüssig war. Lösung 1 zeigte bis etwa 300 Min. keinen Temperaturanstieg, polymerisierte dann aber zu einer harten Masse bei 70° C (Gesamtzeit 370 Min.).

Beispiel 3

Ein 57-ml-Gefäß mit weiter Öffnung wurde mit 50 g

1098374 1237

AD-4143

destillierten Methylmethacrylat, 0,25 g Dodecylmercaptan und 0,2 g tert.-Butyl-permaleinsäure beschickt, worauf 0,018 % N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid und 0,006 % Zinn(II)-chlorid zugesetzt wurden. Die Temperatur begann sofort anzusteigen und erreichte in 12 Min. 38° C. Die Masse zeigte in 57 Min. eine vollständige Härtung.

Beispiel 4

Die Arbeitsstufen von Beispiel 1 wurden mit der Abänderung wiederholt, dass anstelle des N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorides B-Phenyläthyltributylaminhydrochlorid eingesetzt wurde. Dabei wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Beispiel 5

Die Arbeitsstufen von Beispiel 1 wurden mit der Abänderung wiederholt, dass anstelle von N,N-Dimethylcyclohexylaminhydrochlorid Tribenzylaminhydrochlorid eingesetzt wurde. Dabei wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten.

P a t e n t a n s p r u c h

Verfahren zur Polymerisation von Acrylesteren aus der Gruppe aliphatische und cycloaliphatische Acryl- und Methacrylsäure-ester und deren Mischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man den zu polymerisierenden Acrylester mit 0,01 bis 2 % vom Gewicht der Gesamtmasse an tert.-Butylperoxymaleat, 0,001 bis 1 % vom Gewicht der Gesamtmasse an Zinn(II)-chlorid, 0,0001 bis 0,1 % vom Gewicht der Gesamtmasse an Tertiäraminhydrochlorid mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und 0,01 bis 1 % vom Gewicht der Gesamtmasse an einem Mercaptan versetzt.

- - - - -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.